

液晶性前駆体を利用した熱架橋性ポリイミドの架橋反応率と配向度・熱膨張率の相関解析

東工大物質理工¹・山形大院有機² ○大迫 勇太¹・原 昇平¹・東原 知哉²・安藤 慎治¹・石毛 亮平¹

【緒言】ポリイミド (PI) は高い耐熱性と機械的強度から回路基板の絶縁膜などに利用されている。しかし、体積熱膨張係数 (CVE) が無機材料に比べて大きく、回路の発熱等による不具合が懸念されるため、CVE の低減が望まれている。一般に高分子では共有結合が連なる分子鎖方向の線熱膨張率 ($\alpha_{||}$) が小さい一方、分子鎖と垂直の方向は分子間力が働くのみであるため、熱膨張率 ($\alpha_{\perp}$) が大きい[1]。我々は非晶性 PI の主鎖骨格に熱架橋性のジフェニルアセチレン (DPA) を導入し、分子間架橋によって $\alpha_{\perp}$ および CVE の低減できることを示した[2]。また PI の前駆体の一種で直線性の高い主鎖構造を有するポリアミド酸エステル (PAE) が NMP 溶液中において繰り返し単位が層を形成するリオトロピック・スメクチック (Sm) 液晶相を発現することを報告している[3]。この Sm 層構造の内部では、非晶質に比べ架橋反応が効率的に進行すると考えられ、さらなる熱膨張の低減が期待できる。そこで Fig. 1 に示す DPA を基盤とするリオトロピック液晶性 PAE を新規に設計・合成した。本研究では液晶相を経由した PI フィルムについて分子配向性、架橋度、熱膨張率を偏光 ATR-FTIR、遠赤外 FTIR、近赤外干渉スペクトル法、熱機械分析により解析し、架橋効果について議論する。

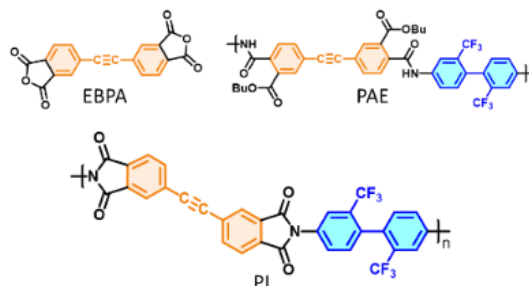


Fig. 1 Chemical structures of EBPA, PAE and PI.

【実験】熱架橋性の DPA 基を有する酸二無水物 (EBPA) のハーフエステル体と TFDB ジアミンの重縮合により PAE を得た (Fig. 1)。ハーフエステル体の構造異性体の分率を調整し、直線性の高い PAE (Linear PAE) と直線性の低い PAE (Bend PAE) を調製した。これらの PAE を親水化した基板上にスピコート法により製膜し、乾燥後、 N_2 気流下 270°C で 1.5 h 熱処理 (イミド化) することにより PI 薄膜を得た。熱イミド化後、 $300\text{--}400^\circ\text{C}$ で再熱処理を行い、架橋反応率の異なる試料を調製した。遠赤外線測定はスペクトルの S/N 比が最大になるよう、赤外光 (p 偏光) の入射角を 66° に設定した。PI 膜の面外熱膨張係数 ($\text{CTE}_{\perp}$) は、吸収帯のない近赤外域に現れる多重薄膜干渉で生じる干渉縞から計測される $40\text{--}270^\circ\text{C}$ の各温度における膜厚 d の温度依存性から評価した[4]。通常の透過 FTIR 装置を用いた近赤外吸収スペクトル測定では干渉縞が得られず、これはスピコート試料がポリドメイン構造を有しているためと考えた。そこで本実験では、赤外光を $50\ \mu\text{m}$ 四方に集光可能な顕微 FTIR 法を干渉縞測定に適用し、近赤外域に干渉縞を得た。一方、面内熱膨張係数 ($\text{CTE}_{||}$) は、熱機械分析により計測した試料長 l の温度依存性から評価した。また偏光 ATR-FTIR から得られた面内と面外の消光係数スペクトル (k_{IP} , k_{OP}) に基づき、配向度秩序度 S を評価した。ここで $S=1$, -0.5 はそれぞれ完全な面外、および完全な面内配向に対応する。GI-WAXD 測定は SPring8 (BL-46XU, 兵庫県佐用町, X 線波長は $1.0\ \text{\AA}$, 入射角は 0.12°) で行った。

【結果と考察】偏光顕微鏡観察により、Linear PAE の NMP 溶液は室温で濃度 50 wt% のとき液晶性を発現する一方、Bend PAE の NMP 溶液は濃度に関わらず液晶相は発現しなかった。Linear PAE のスピコート膜はポリドメイン構造を有し、これをイミド化した PI 膜 (LC PI) の GI-WAXD 像を Fig. 2 (a) に示す。赤道線上に繰り返し単位の約 1/4 の長さに対応する鋭い回折が観測されたことから、熱イミド化後も前駆体の Sm 層構造が維持されたことが判明した。一方で Bend PAE のスピコート膜をイミド化した PI 膜 (Non LC PI) は、GI-WAXD 像 (Fig. 2 (b)) で秩序性が示唆されるが、赤道線上には鋭い回折ピークが認められず層構造は形成しないことが判明した。これら同一の一次構造を有しながら高次構造の異なる LC PI, Non LC PI の熱架橋反応率を測定した。

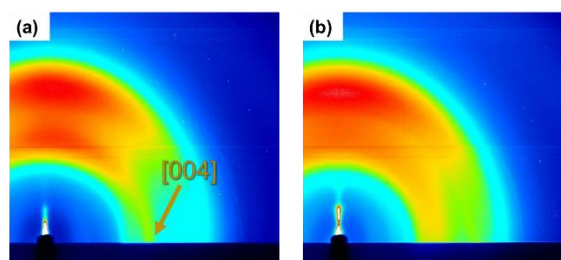


Fig. 2 2D GI-WAXD patterns of (a) LC PI, (b) Non LC PI films on hydrophilic Si wafers.

Correlation analysis between degree of crosslinking and thermal expansion of cross-linkable polyimide prepared from lyotropic liquid crystalline precursor

¹Yuta OHSAKO, ¹Shohei HARA, ²Tomoya HIGASHIHARA, ¹Shinji ANDO, ¹Ryohei ISHIGE (¹Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Oookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan ²Grad. Sch. Org. Mat. Sci., Yamagata Univ.) Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, E-mail: osako.y.aa@m.titech.ac.jp

LC PI, Non LC PI それぞれを 300°C で熱処理することで得た PI 薄膜を未架橋試料として、425 cm⁻¹ 付近に観測される主鎖 DPA 基由来の遠赤外吸収ピーク面積の減少率から架橋反応率を評価した (Fig. 3). LC PI の熱架橋反応率は 68 %に達し, Non LC PI 膜で得られた熱架橋反応率 (57 %) を上回った. これは前駆体 PAE の Sm 液晶相が形成する層構造が熱イミド化後も保持され, 架橋性反応基が層構造内に束縛され近接確率が増加する効果によって架橋反応がより効率的に進行したためと考えられる.

偏光 ATR-FTIR で測定した LC PI の熱処理前と 400°C で熱処理後の k_{IP} , k_{OP} を Fig.4 に示す. 配向秩序度 S は分子鎖軸に平行な遷移モーメントを有する C-N 伸縮振動の吸収の面積強度から得られる二色比から評価した. 架橋前の PI 膜の S 値は-0.39, 架橋後の S 値は-0.25 であり, 架橋反応に伴い面内配向性は低下した. これは架橋反応が繰り返し単位の直線性を乱したためと考えられる. さらに TMA 測定から評価した $CTE_{//}$ は, 架橋反応の進行に伴い 38 ppm/K から 30 ppm/K に低下した. 架橋後で膜の面内配向度が低下しているにもかかわらず $CTE_{//}$ が低下したことから, 架橋反応による共有結合の生成の効果が推察される. $CTE_{\perp}$ は架橋前について 3 点, 架橋後について 7 点, 同一試料の異なる場所に対して測定した. 室温での近赤外吸収スペクトル法より評価した面内屈折率と $CTE_{\perp}$ の関係を Fig.5 に示す. $CTE_{\perp}$ は測定箇所により異なる値を示した. 顕微 FTIR 法では, ポリドメイン構造を有する試料の各ドメインと同程度の寸法に集光した赤外光により測定していることを考慮すると, ドメインごとに $CTE_{\perp}$ ないし面内屈折率が異なると考えられる. また得られた $CTE_{\perp}$ を全測定点に対して平均した値と TMA から得られた $CTE_{//}$ の総和から算出した $CVE (= 2 \cdot CTE_{//} + CTE_{\perp})$ は, 架橋前後で 193 ppm/K から 222 ppm/K に増加した. これは EBPA を酸二無水部を含む非晶質 PI の CVE が架橋反応に伴って 127 ppm/K から 98 ppm/K へ低下したとする報告[2]と相反する傾向である. 架橋反応による繰り返し単位の直線性の乱れは, 膜厚方向の分子鎖間距離の増加, すなわち自由体積の増加を起こしうる. 本研究の系では, この効果が共有結合の生成による熱膨張の抑制効果を上回ったために CVE が増加したと考えられる. 当日は架橋反応率と分子の配向性, 熱膨張率, またその異方性の相関についてさらに詳細に報告する.

【参考文献】

- [1] S. Ando, K. Sekiguchi, M. Mizoroki, T. Okada, R. Ishige, *Macromol. Chem. Phys.*, 1700354 (2017).
- [2] S. Ando, M. Harada, T. Okada, R. Ishige, *Polymers*, **10**, 761-774 (2018).
- [3] K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules*, **52**, 5054-5066 (2019).
- [4] Zhang, Z. M., Lefever-Button, G., Powell, F. R., *Int. J. Thermophys.*, **19**, 905-916 (1998).

【謝辞】

GI-WAXS 測定は SPring-8 (課題番号: 2021A1693, BL46XU) にて実施し, 小金澤智之様 (JASRI) のご支援をいただきました.

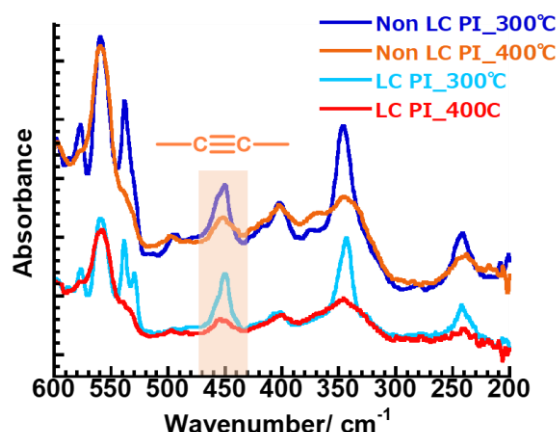


Fig. 3 Far-infrared absorption spectra of spin coated PI films after thermal curing at various temperatures.

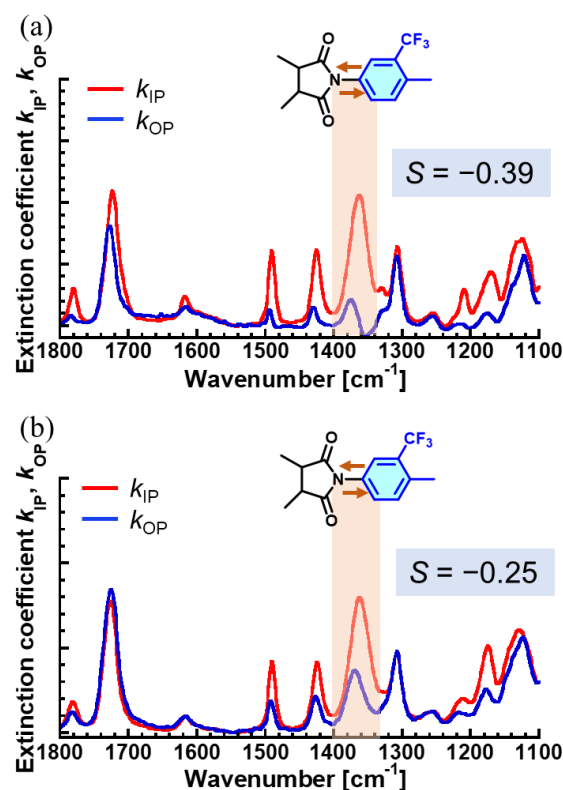


Fig. 4 Extinction coefficient spectra of PI film acquired with polarized ATR-FTIR (a) before and (b) after crosslinking reaction.

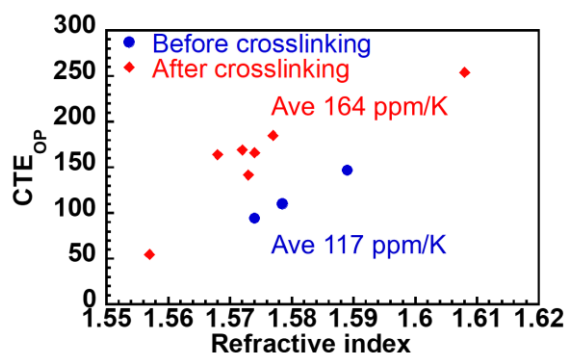


Fig. 5 Correlation between $CTE_{\perp}$ (CTE_{OP}) and refractive indices of PI films before and after crosslinking.